

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020660

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

C08J 9/00  
C07C 43/307  
H01M 2/16  
// C08L 23:02

(21)Application number : 06-180607

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 08.07.1994

(72)Inventor : EGUCHI MASAFUMI

**(54) MICROPOROUS MEMBRANE, ITS PRODUCTION AND SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION CELL****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To prepare a microporous membrane which is useful as a separator for lithium cells because it has high response to temperature rising, high shrinkage in the thickness direction at elevated temperature and a fine and uniform pore structure.

**CONSTITUTION:** A film comprising 100 pts.wt. of a crystalline olefinic base polymer such as a polypropylene and 0.001-5 pts.wt. of (1) a specific polymer or (2) a specific low-molecular-weight substance is oriented at a low temperature near the room one followed by monoaxial orientation under heating to obtain the objective microporous membrane. The polymer (1) is, for example, an aromatic polymer having the same stereoregularity as that of the base polymer, for example, isotactic or syndiotactic polystyrene. The low-molecular weight substance (2) is, for example, an aromatic low-molecular substance modified with halogen atoms, alkyl groups or polyhydric alcohols, for example, dibenzylidene sorbitol.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 30.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.10.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20660

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示値所
C08J 9/00	CES	A		
C07C 43/307		7419-4H		
H01M 2/16		P		
// C08L 23:02				

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全8頁)

(21) 出願番号 特願平6-180607

(22) 出願日 平成6年(1994)7月8日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 江口 雅史

姫路市飾磨区清水51-1

(74) 代理人 弁理士 飯田 充生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 微多孔膜及びその製造方法並びに非水電解液電池用セパレータ

(57) 【要約】

【目的】 温度上昇に対する応答性が高く、高温での厚み方向の収縮率が高く、微細で均一な多孔構造を有し、リチウム電池用セパレータ等として有用な微多孔膜を得る。

【構成】 ポリプロピレン等の結晶性オレフィン系ベースポリマー100重量部に対して、特定の(1)ポリマー又は(2)低分子量物質0.001~5重量部を含むフィルムを、室温付近程度の低温で延伸し、次いで加熱下で一軸延伸して、微多孔膜を得る。ポリマー(1)には、ベースポリマーと同じ立体規則性を有する芳香族系ポリマー、例えば、アイソタクチック又はシンジオタクチックポリスチレン等が含まれる。低分子量物質(2)には、例えばハロゲン原子、アルキル基、多価アルコール等により変性された芳香族低分子量物質、例えば、ジベンジリデンソルビトール等が含まれる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性オレフィン系ベースポリマーと、下記のポリマー(1)又は低分子量物質(2)とを含み、延伸されている微多孔膜。

(1) 前記ベースポリマーと同じ立体規則性を有する芳香族系ポリマー、又は(2)変性された芳香族系低分子量物質

【請求項2】 前記低分子量物質(2)が、多価アルコールで変性された芳香族炭化水素である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項3】 前記低分子量物質(2)が、さらにハロゲン原子又はアルキル基で変性されていてもよいジベンジリデンソルビトールである請求項1記載の微多孔膜。

【請求項4】 ベースポリマー100重量部に対して、前記ポリマー(1)又は低分子量物質(2)0.001~5重量部を含む請求項1記載の微多孔膜。

【請求項5】 ポリプロピレン100重量部に対して、アルキル基又はハロゲン原子を有していてもよいジベンジリデンソルビトール0.005~2重量部を含有する微多孔膜。

【請求項6】 延伸方向における平均細孔幅が0.01~1.0 $\mu$ m、延伸方向に対して直交する方向における平均細孔幅が0.005~0.5 $\mu$ m、延伸方向における結晶性無孔部の平均径が0.005~0.4 $\mu$ m、ガーレー値が10~60秒/10cm<sup>2</sup>、空孔率が20~70%である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項7】 ベースポリマーの融点をTmとしたときに、(Tm-30)℃~(Tm-5)℃における厚み方向の収縮率が1~25%である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項8】 請求項1記載の微多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

【請求項9】 結晶性オレフィン系ベースポリマーと、下記のポリマー(1)又は低分子量物質(2)とを含むシート又はフィルムを、延伸する微多孔膜の製造方法。

(1) 前記ベースポリマーと同じ立体規則性を有する芳香族系ポリマー、又は(2)変性された芳香族系低分子量物質

【請求項10】 前記ベースポリマーと、ポリマー(1)又は低分子量物質(2)とを含む組成物を組成物を溶融押出成形し、-20℃~50℃の温度で、延伸倍率1.2~3.0倍で一軸延伸し、次いで、ベースポリマーの融点をTmとしたときに、(Tm-50)℃~(Tm-5)℃の温度で、前記延伸方向と同一の方向に延伸倍率1.1~3.0倍で延伸し、熱固定する請求項10記載の微多孔膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば、リチウム電池等の非水電解液電池用セパレータなどとして有用な微多

孔膜及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム等の軽金属を負極とする非水電解液電池は、従来の鉛電池、ニッケル-カドミウム電池に比べ2~3倍の高いエネルギー密度を有し、自己放電が少ないという利点を有している。そのため、これらの非水電解液電池は、大電流用の一次、二次電池として注目されている。

【0003】 しかし、反応性の高いリチウム等を負極とした電池は、非水系の電解液を用いなければならないため、イオンの移動速度が遅く、大電流を一度に取り出すことが困難である。そこで、正極と負極との対向面積を大きくするため、両極間に微多孔膜をセパレータとして介在させ、これを渦巻状にしたスパイラルタイプの電極が採用されている。

【0004】 この渦巻状電極体を備えた非水電解液電池は、高エネルギー密度を有し、大電流を取り出すことができる。しかし、このような電池では、外部短絡により、大きな短絡電流が流れてジュール熱が発生し、電池内の温度が上昇する。そのため、電解液が蒸発したり、負極の活物質と反応してガスを発生し、このガスにより電池内の圧力が急上昇する虞れがある。そして、電池内からガスが噴出したり、反応性の高いリチウムにより可燃性の電解液に着火し、火災を起こすなどの危険性を有している。

【0005】 そこで、上述の火災や爆発の危険を回避するため、次のようなシャットダウン機構が採用されている。すなわち、外部短絡による温度の異常上昇に伴い、膜面積を保持して膜形状を維持しつつ、セパレータ中の細孔が閉塞して無孔性となる機構である。このような機構により、電気抵抗が増大し、電極間の電流量が減少して温度上昇が抑制され、火災や爆発等の危険が回避される。

【0006】 このようなセパレータとして用いられる微多孔膜には、シャットダウン機構として、外部短絡による温度上昇に伴って、膜形状を維持しつつ、迅速に細孔を閉塞し、両電極間を隔離して短絡を防止する性質(以下、このような特性を総称してシャットダウン性という)が必要となり、例えば、(i)細孔の孔径が小さく、均一であること、(ii)比較的低温で溶融軟化したり孔形状の変化によって細孔が閉塞すること、(iii)細孔の閉塞温度で、膜が融解せず、膜形状を維持しつつ、隔膜としての機能を果たすこと等の種々の特性が要求される。

【0007】 しかし、従来からセパレータとして用いられているメルトブロー法で得られたポリオレフィンの不織布では、十分小さい細孔を均一に持つ微多孔膜が得られないため、未だ十分なシャットダウン性が得られず、非水電解液電池用セパレータとしてに用いるには、安全上好ましくない。

【0008】一方、特開平3-205433号公報には、ポリオレフィンなどのフィルムを、低温及び加熱下で一軸方向に二段延伸する微多孔膜の製造法が開示されている。この方法では、結晶性無孔部とフィブリル状多孔部とが延伸方向に繰返し並んでおり、微細で屈曲変形性を有する微多孔膜が得られる。しかしこのような微多孔膜は、個々の結晶性無孔部が大きいため、温度上昇に伴う変形、例えば厚み方向への収縮が小さいだけでなく、多孔部の孔の大きさも大きいので、微細孔を含む領域の変形度が小さい。このため、温度上昇に対する応答性、孔の閉塞性が小さく、細孔を迅速に閉塞できない。

【0009】また、特開昭60-242035号公報には、ポリエチレンに有機溶媒を加えてゲル状シートとし、このシート中の溶媒を溶剤によって抽出除去する工程と加熱延伸工程とを組み合わせた微多孔膜の製造方法が開示されている。この方法で得られた膜は、膜を構成する樹脂が、融点よりも比較的低い温度で軟化し、孔形態が変化して孔が閉塞する。しかし、この方法では、ゲル状シート中の有機溶媒を除去することにより、細孔を形成しているの、均質な微細孔を得ることができない。更に、有機溶媒を除去、回収、再利用する工程が必要となるので、操作が非常に複雑であると共に、除去回収等のための設備が必要となる。このため、コスト高になるとともに、大量生産に適用しにくい。

【0010】このように、従来の微多孔膜では、非水電解液電池用セパレータとして必要なシャットダウン性が未だ不十分であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、温度上昇に対する応答性が高く、細孔を円滑に閉塞できる微多孔膜を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、微細な多孔質構造を有し、厚み方向の収縮性が高く、細孔を円滑に閉塞できる微多孔膜を提供することにある。

【0013】本発明の更に他の目的は、孔径が小さく、しかも均一な細孔を有し、上記の様な特性がさらに改善された微多孔膜を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、温度上昇に伴って生じる短絡を迅速に防止する上で有用な非水電解液電池用セパレータを提供することにある。

【0015】本発明の他の目的は、前記の様な優れた特性を有する微多孔膜を簡便かつ効率よく製造できる方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、微多孔膜の組成に関して種々検討した結果、オレフィン系ベースポリマーに、特定のポリマー又は低分子量物質を添加することにより、温度上昇に対する応答性が高く、また、厚み方向の収縮性が高い微多孔膜が得られることを見だし、本発明に到達した。

【0017】すなわち、本発明は、結晶性オレフィン系ベースポリマーと、(1)前記ベースポリマーと同じ立体規則性を有する芳香族系ポリマー、又は(2)変性された芳香族系低分子量物質とを含み、延伸されている微多孔膜を提供する。

【0018】前記微多孔膜は、例えば、非水電解液電池用セパレータとして有用である。

【0019】このような微多孔膜は、例えば、結晶性オレフィン系ベースポリマーと、(1)特定の芳香族系ポリマー、又は(2)変性された芳香族系低分子量物質とを含むフィルム又はシートを延伸することにより得られる。

【0020】本明細書において、「融点」とは、熱差走査熱量計(DSC)を用い、JIS K 7121に規定する測定法に従って、 $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定したときの融解ピーク温度( $T_m$ )を意味する。なお、以下特に断らない限り、ベースポリマーの融点を $T_m$ という。「フィルム」とは、当業者においてシートと称されることのある実質的に平らな全ての構造物をも含む意味に用いる。

【0021】ベースポリマーとしては、結晶性を有するオレフィン系ポリマーを用いる。このようなオレフィン系ポリマーとしては、オレフィンの単独重合体又はオレフィンを構成単位として含む共重合体が挙げられる。オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~10程度の $\alpha$ -オレフィン；イソブテン等の他のオレフィンが例示される。好ましいオレフィンには、炭素数2~6程度の $\alpha$ -オレフィンが含まれる。これらのオレフィンは一種又は二種以上用いることができる。

【0022】オレフィン系ポリマーは、結晶性が損なわれない範囲で、環状オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸又はその酸無水物若しくはそのエステルなどの共重合性ビニルモノマーとの共重合体であってもよい。

【0023】オレフィン系ベースポリマーの重合度は、通常、100~100000、好ましくは3000~50000程度である。

【0024】オレフィン系ポリマーのメルトインデックスは、フィルム成形時の溶融押出温度において、通常0.1~100g/10分、好ましくは0.5~50g/10分程度である。

【0025】好ましいオレフィン系ポリマーには、炭素数2~4程度の $\alpha$ -オレフィンの単独又は共重合体が含まれる。特に好ましいオレフィン系ポリマーには、エチレン、プロピレン、エチレン-ポリプロピレン共重合体等のエチレン又はプロピレンを構成単位として含む単独又は共重合体、特にポリエチレン及びポリプロピレン、中でもポリプロピレンが含まれる。

【0026】ポリプロピレンには、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン等が含まれる。好ましいポリプロピレンには、結晶性の良好なアイソタクチックポリプロピレンが含まれる。

【0027】オレフィン系ベースポリマーを用いた微多孔膜は、孔径が均一で、微細な孔を均質に形成できると共に、有機溶媒、例えば、リチウム二次電池の電解液に対する耐溶剤性に優れる。

【0028】オレフィン系ベースポリマーの融点 ( $T_m$ ) は、特に制限されないが、通常、70~250℃、好ましくは80~200℃、より好ましくは、100~180℃程度である。ベースポリマーの融点が低すぎると、隔膜としての機能が低下し、前記融点が高すぎると、微多孔膜が軟化して細孔の閉塞温度が高くなり、細孔を迅速に閉塞できなくなる。

【0029】本発明の微多孔膜は、前記結晶性オレフィン系ベースポリマーと、特定のポリマー(1)又は低分子量物質(2)とを組み合わせる点に主たる特徴を有する。前記ポリマー(1)又は低分子量物質(2)によって、ベースポリマーの結晶化の際の過冷却度が減少し、結晶の数が増大し、結晶が微細化する。従って、このようなポリマー(1)又は低分子量物質(2)と、オレフィン系ベースポリマーとを含む微多孔膜は、微細な結晶構造に起因して、結晶質の無孔部を微細化できる。そのため、温度の上昇に対する応答性が高く、厚み方向に収縮して、微細孔が大きく変形する。さらに、前記微多孔膜は、細孔密度が高く、孔径が小さく均一な微細孔を有しており、細孔を含む領域の変形が大きいので、温度上昇に伴い、ベースポリマーの融点未満の温度で孔が迅速に閉塞する。このように、本発明の微多孔膜は、温度の異常上昇に対する自己閉塞性が高い。従って、本発明の微多孔膜を用いたセパレータは、外部短絡時の温度上昇に伴い、迅速に細孔が閉塞し、膜構造を保持しつつ、正負両極間を隔離することができ、シャットダウン性に優れる。

【0030】なお、前記芳香族系ポリマー(1)や芳香族系低分子量物質(2)は、通常、オレフィン系ポリマーの透明性を改善する有機系改質剤(透明性改質剤)である場合が多い。

【0031】前記ポリマー(1)は、前記ベースポリマーと同じ立体規則性を有する芳香族系ポリマーであれば、特に限定されず、ベースポリマーの種類に応じて、適宜選択できる。例えば、ベースポリマーの立体規則性がアイソタクチック、シンジオタクチックの場合、ポリマー(1)としては、各々アイソタクチック、シンジオタクチックな立体規則性を有するものを用いればよい。

【0032】好ましい芳香族系ポリマー(1)には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系モノマーの重合体であるスチレン系ポリマー、例えば、アイソタクチックポリスチレン、シンジオタクチ

ックポリスチレンなどが含まれる。スチレン系ポリマーは、共重合可能なビニルモノマー(例えば、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -モノオレフィン性不飽和カルボン酸又は酸無水物或いはそのエステル等)などとの共重合により変性されていてもよい。これらの芳香族系ポリマー(1)は、一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0033】このような芳香族系ポリマー(1)をベースポリマーに添加すると、両者の立体規則性に起因するためか、ベースポリマーが結晶化する際、結晶が微細化し、結晶部及び多孔部が微細な微多孔膜を得ることができる。

【0034】低分子量物質(2)は、ベースポリマーよりも低分子量の芳香族系物質であり、変性されている。

【0035】前記芳香族系低分子量物質(2)には、例えば、芳香族炭化水素、芳香族カルボン酸又はその塩、芳香族エーテル等が含まれる。

【0036】芳香族炭化水素には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、スチレンオキサイド等のベンゼン環1個を有する炭化水素；ビフェニル、p-テルフェニル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、スチルベン等の、2個以上の独立したベンゼン環を有する炭化水素；インデン、ナフタレン、ビフェニレン、インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、テトラリン、アントラセン、フルオランテン、トリフェニレン、ピレン、クリセン等の縮合環を有する芳香族系炭化水素、フェノール、レゾルシノール等のフェノール性水酸基を有する芳香族系アルコールなどが含まれる。

【0037】芳香族カルボン酸には、例えば、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフトエ酸、トルイル酸等が含まれる。前記芳香族カルボン酸の塩には、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、銅、亜鉛、アルミニウム等の金属塩等が含まれる。

【0038】前記芳香族エーテル類としては、例えば、アニソール、フェネトール、フェニルエーテル(ジフェニルエーテル)、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 $\alpha$ -ナフチルエーテル、 $\beta$ -ナフチルエーテル等、特にフェニルエーテルが挙げられる。

【0039】芳香族系低分子量物質(2)は、変性されている。このように、変性された芳香族系低分子量物質をオレフィン系ベースポリマーと組み合わせることで、ベースポリマーの結晶が微細化し、微細な結晶性無孔部とフィブリル状多孔部とを有する微多孔膜を得ることができる。

【0040】前記低分子量物質を変性させる成分(以下、変性成分という)としては、特に限定されず、ベースポリマーの種類に応じて、適宜選択できる。好ましい

変性成分は、オレフィン系ベースポリマーと親和性を有する成分である。

【0041】変性成分としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤；アルキル基（例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル等の炭素数1~4程度のアルキル基）を導入するためのアルキル化剤；ニトロ化試薬；アルコール類（例えば、モノアルコール又は多価アルコール）等が挙げられる。

【0042】前記モノアルコールによる変性は、炭素数1~10程度のモノアルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール等）を用い、芳香族カルボン酸をエステル化することにより行うことができる。

【0043】前記多価アルコールには、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；トレオース、エリトルコース、オリトコース、アラビノース、リブコース、リボース、キシロース、キシリコース、リキソース、グルコース、フルクトース、マンノース、イドース、ソルボース、グロース、タロース、タガトース、ガラクトース、アロース、プシコース、アルトロース等の単糖類や麦芽糖、ショ糖、ラクトースの糖類；グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリトリール等のポリアルコール；エリトリール、トレイット、エリトリット、アラビット、アドニット、キシリトリール、ソルビトリール、マンニット、イジット、タリット、ガラクトキット、アリット等の糖アルコール及びその誘導体；1, 4-ソルビタン、3, 6-ソルビタン、1, 5-ソルビタン等のソルビトリールの分子内脱水物等が含まれる。好ましい多価アルコールには、ポリアルキレングリコール（例えば、トリエチレングリコール等）や糖アルコール（例えば、ソルビトリール等）などが含まれる。

【0044】好ましい変性成分には、ハロゲン化剤、アルキル化剤、アルコール類（特に多価アルコール）等が含まれる。これらの変性成分は、一種又は二種以上組み合わせる用いることができる。

【0045】前記芳香族成分は、これらの変性成分によって、任意の位置で変性されていればよい。また、前記構成成分と変性成分とで、例えば、環状トリエチレングリコールテレフタレート等のように、環状エステル、環状アセタールや環状ケタール等の環状化合物を形成していてもよい。

【0046】好ましい低分子量物質（2）には、ハロゲン原子又はアルキル基で変性された芳香族エーテル（例えば、ブロム化ビフェニールエーテル等）、ハロゲン原子又はアルキル基で変性された芳香族カルボン酸の塩、ポリアルキレングリコールで変性された芳香族カルボン酸、糖アルコールで変性された芳香族炭化水素等が含まれる。特に好ましい低分子量物質（2）には、多価アルコールで変性された芳香族炭化水素が含まれ、これらの炭化水素は、さらにハロゲン原子又はアルキル基で変性されていてもよい。前記変性芳香族炭化水素には、例えば、ハロゲン原子又はアルキル基で更に変性されていてもよいジベンジリデンソルビトリール、例えば、ジベンジリデンソルビトリール；パラメチルジベンジリデンソルビトリール、ジメチルジベンジリデンソルビトリール、パラエチルジベンジリデンソルビトリール、ジエチルジベンジリデンソルビトリール、パラプロピルジベンジリデンソルビトリール、ジプロピルジベンジリデンソルビトリールなどのアルキル変性ジベンジリデンソルビトリール、パラクロロジベンジリデンソルビトリール、ジクロロジベンジリデンソルビトリール、パラプロモジベンジリデンソルビトリール、ジプロモジベンジリデンソルビトリールなどのハロゲン変性ジベンジリデンソルビトリール等が含まれる。

【0047】このような低分子量物質（2）をオレフィン系ポリマーと組み合わせると、オレフィン系ポリマーの結晶化の際、結晶が微細化し、結晶性無孔部及び多孔部が微細な微多孔膜が得られる。

【0048】なお、本発明の微多孔膜において、前記ポリマー（1）と低分子量物質（2）とを組み合わせ、ベースポリマーに添加してもよい。

【0049】好ましい微多孔膜には、オレフィン系ポリマーと、多価アルコールで変性された芳香族炭化水素とを含有する微多孔膜が含まれる。このような微多孔膜は、温度上昇に対する応答性が高く、厚み方向に収縮して、微細な孔が大きく変形する。また微細な結晶性無孔部と多孔部とを有し、温度上昇に伴う自己閉塞性が高く、細孔が円滑に閉塞し、優れたシャットダウン性を有している。

【0050】前記ポリマー（1）及び低分子量物質（2）の融点は、特に制限されない。ポリマー（1）及び低分子量物質（2）は、通常、室温で固体である場合が多い。

【0051】ポリマー（1）又は低分子量物質（2）の添加量は、オレフィン系ベースポリマーや、ポリマー（1）又は低分子量物質（2）の種類に応じて適宜選択できるが、例えば、ベースポリマー100重量部に対して、通常、0.001~5重量部、好ましくは0.005~2重量部、より好ましくは0.01~1重量部、特に好ましくは0.05~0.5重量部程度である。前記添加量が少なすぎると、結晶がさほど微細化せず、前記添加量が多すぎると、細孔の形成が阻害され易くなる。

【0052】本発明の微多孔膜は、その特性を損なわない範囲で、慣用の種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の安定剤；充填剤；アンチブロッキング剤；滑剤；帯電防止剤；着色剤；難燃剤などを含有していてもよい。

【0053】本発明の微多孔膜の厚みは特に制限されず、用途等に応じて適宜選択できるが、通常、1~50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~40  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10~30  $\mu\text{m}$ 程度である。

【0054】本発明の微多孔膜は、均一に分布する微細孔を有している。その微細孔は、成膜、延伸した際の、延伸方向における平均細孔幅が、通常、0.01~1.0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.02~0.7  $\mu\text{m}$ 程度である。前記平均細孔幅は、例えば、0.01~0.2  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01~0.1  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.02~0.06  $\mu\text{m}$ 程度である場合が多い。延伸方向に対して直交する方向における平均細孔径が、通常、0.005~0.5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01~0.1  $\mu\text{m}$ 程度であり、例えば、0.005~0.05  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01~0.03  $\mu\text{m}$ 程度である場合が多い。また、本発明の微多孔膜は、微細な結晶構造を有しており、結晶性の微細な無孔部の平均径は、通常、0.005~0.4  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01~0.3  $\mu\text{m}$ 程度、例えば0.01~0.2  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.02~0.1  $\mu\text{m}$ 程度である。

【0055】また、本発明の微多孔膜は、ガーレー値が、通常、10~60秒/10  $\text{cm}^2$ 、好ましくは15~50秒/10  $\text{cm}^2$ 、特に好ましくは25~40秒/10  $\text{cm}^2$ 程度であり、空孔率が、通常20~70%、好ましくは30~60%程度である。前記空孔率は、例えば、20~60%、好ましくは25~50%、より好ましくは30~45%、特に好ましくは35~40%程度である場合が多い。また、本発明の微多孔膜は、細孔を含む領域の変形性、屈曲性が高く、温度の上昇時には、孔の変形による閉塞がおきやすく、温度の異常上昇にたいする自己閉塞性が高い。

【0056】なお、ガーレー値とは、膜を介して31  $\text{cm}$  (12.2インチ) 水柱の差圧を加えたときに、膜面積6.45  $\text{cm}^2$  (1平方インチ) 当たり10  $\text{cm}^3$  の空気を、膜の一方の面から他方の面に通過させるのに要する時間をいう。

【0057】本発明の微多孔膜は、高温での厚み方向への収縮率が高いためか、温度上昇に対する応答性が高い。本発明の微多孔膜において、膜面積を一定に保って、高温、例えば、(Tm-30)°C~(Tm-5)°C、好ましくは(Tm-15)~(Tm-5)°Cの温度に加熱したとき、厚み方向の収縮率が、通常1~25%、好ましくは3~15%、より好ましくは5~10%程度である。

【0058】上記のように、本発明の微多孔膜は、微細

な構造を有しており、細孔の平均径が均一で小さいだけでなく、結晶性無孔部が微細である。このため、本発明の微多孔膜は、加熱時の厚み方向の収縮率が高いためか、温度上昇に対する応答性が高く、温度の上昇に伴い、孔が大きく変形する。また、孔が微細であるので、前記変形により迅速、円滑に閉塞する。このため、本発明の微多孔膜は、シャットダウン性に優れ、例えば、電池用セパレータ、特にリチウム二次電池等の非水電解液電池用セパレータとして有用である。

【0059】本発明の微多孔膜は、結晶性オレフィン系ベースポリマーと、前記ポリマー(1)又は低分子量物質(2)とを含むフィルム又はシート(以下単にフィルムということがある。)を、延伸することにより得られる。

【0060】前記フィルムは、慣用の成膜方法、例えば、熔融押出成形法などにより得ることができる。

【0061】ベースポリマーとポリマー(1)又は低分子量物質(2)とは、混合して押出機に供給し、押出機内で熔融混練してもよく、ベースポリマーとポリマー(1)又は低分子量物質(2)とを含む組成物を予め熔融混練して得られるペレット等を、押出機に供給してもよい。

【0062】熔融混練は、ベースポリマーの融点をTmとしたとき、例えば、(Tm+10)°C~(Tm+100)°C程度の温度で行うことができる。

【0063】熔融押出成形による成膜は、Tダイ法、インフレーション法などのいずれの方法であってもよい。熔融押出温度は、通常、(Tm+10)°C~(Tm+70)°C、好ましくは(Tm+25)°C~(Tm+50)°C程度である。ダイから押出されたフィルム状溶融物は、通常、巻き取り時のドラフト比[ダイリップから溶融した樹脂が吐出される速度V<sub>1</sub>に対する、フィルムの巻き取り速度V<sub>2</sub>の比(V<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>)]10~200、好ましくは25~180、より好ましくは50~150程度で引き取りつつ巻き取られ、均一なフィルムが得られる。

【0064】前記フィルムは、慣用の延伸方法で延伸処理することにより、微多孔膜とすることができる。なお、延伸処理は、フィルムの引き取り方向と同じ方向に一軸延伸するのが好ましい。また、延伸処理は、前記フィルムを低温で延伸(以下、この工程を低温延伸という)し、次いで加熱下で延伸(以下、この工程を高温延伸という)するのが好ましい。このような延伸方法では、細孔密度が高く、細孔径が小さく均一な微多孔膜を得ることができる。

【0065】低温延伸の温度は、通常、(Tm-50)°C以下、好ましくは(Tm-200)°C~(Tm-50)°C、より好ましくは(Tm-170)°C~(Tm-90)°C程度である。この低温延伸は、通常、-20°C~50°C、好ましくは0~30°C程度の室温付近の温度

で行う場合が多い。延伸倍率は、通常、1.2~3.0倍、好ましくは1.3~2.5倍、より好ましくは1.4~2.0倍程度であり、延伸速度は、延伸前のフィルムの長さを100%としたとき、通常10~600%/分、好ましくは20~500%/分、より好ましくは30~400%/分程度である。

【0066】高温延伸では、延伸状態を保ったまま、フィルムを、(Tm-50)℃~(Tm-5)℃、好ましくは(Tm-40)℃~(Tm-5)℃、より好ましくは(Tm-30)℃~(Tm-5)℃程度の温度で、前記延伸方向と同じ方向に一軸延伸する。延伸倍率は、通常1.1~3.0倍、好ましくは1.2~2.5倍、より好ましくは1.4~2.0倍程度である。

【0067】前記低温延伸と高温延伸とを合わせた合計の延伸倍率は、通常、1.4~6.0倍、好ましくは1.6~3.0倍、より好ましくは2.0~2.5倍程度である。なお、低温延伸及び/又は高温延伸は、一段で行っても、多段で行ってもよい。

【0068】前記高温延伸処理後に、熱固定処理により、膜に形成された多孔構造を固定することが好ましい。熱固定処理は、通常、(Tm-60)℃~(Tm-5)℃、好ましくは(Tm-50)℃~(Tm-5)℃、より好ましくは(Tm-30)℃~(Tm-5)℃程度の温度で行う。熱固定時間は、例えば、1分~24時間、好ましくは、5分~2時間程度である。

【0069】上記のように、オレフィン系ベースポリマーとポリマー(1)又は低分子量物質(2)とを含むフィルムを延伸することによって、温度上昇に対する応答性が高く、また、厚み方向の収縮が大きな微多孔膜を製造できる。また、このような微多孔膜は、より微細な多孔構造を有しており、温度上昇により細孔が迅速、円滑に閉塞する。従って、本発明の製造方法によれば、成膜、延伸という簡便な工程で、上記の様な優れた特性を有する微多孔膜を、簡便かつ効率よく製造できる。

【0070】本発明の微多孔膜は、孔径が均一で小さい微細な細孔を有し、浸透性に優れるので、例えば、各種フィルタ、電解コンデンサ用隔膜、各種電池用セパレータ、透湿性衣料などの種々の用途に用いることができる。更に、本発明の微多孔膜は、温度上昇に対する応答性が高く、また、高温での厚み方向の収縮率が高いため、温度上昇時に孔が大きく変形して迅速に閉塞するので、シャットダウン性に優れ、電池用セパレータ、特にリチウム二次電池等の非水電解液電池用セパレータとして、好適に用いることができる。リチウム二次電池は、例えば、正極活物質で構成された正極、炭素材等の負極、リチウム塩を溶解した非水系溶媒からなる電解液、本発明の微多孔膜からなるセパレータ等の電池構成要素を用いて構成できる。

【0071】

【発明の効果】本発明の微多孔膜は、結晶性オレフィン

系ベースポリマーと、特定のポリマー又は低分子量物質とを組み合わせているので、温度上昇に対する応答性が高く、高温での厚み方向の収縮率が高く、また、孔径が小さく、しかも均質な多孔構造を有している。このため、温度上昇時には、細孔が円滑に閉塞される。前記のような特性を有する本発明の微多孔膜を用いた非水電解液電池用セパレータセパレータは、シャットダウン性に優れ、温度上昇に伴って生じる短絡を迅速に防止することができる。

【0072】本発明の製造方法によれば、前記の様な優れた特性を有する微多孔膜を、成膜、延伸という簡便な工程で効率よく製造できる。

【0073】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

【0074】実施例

アイソタクチックポリプロピレン(メルトインデックス値:1.2/10分、密度0.905g/cm<sup>3</sup>; Tm:約170℃)100重量部に対して、ジベンジリデンソルビトール(ゲルオールMD、新日本理化学(株)製)0.2重量部を添加し、200℃で混練押出した。混練した樹脂組成物を、押出温度200℃、Tダイ法により押出し、ドラフト比100で引き取り、フィルムを得た。この未延伸フィルムを、押出方向と同一方向に、延伸温度25℃、延伸倍率1.5倍で延伸して低温延伸を行った。次いで延伸温度135℃、延伸倍率1.75倍で前記低温延伸と同一方向に延伸して高温延伸を行った。次いで、フィルムの延伸状態を保持しつつ145℃で5分間熱固定を行い、厚み20μmの微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は、延伸方向における平均細孔幅0.5μm、延伸方向に対して直交する方向における平均細孔幅0.05μm、延伸方向における結晶性無孔部の平均径0.25μm、ガーレー値43秒/10cm<sup>3</sup>、空孔率58%であった。

【0075】比較例

ジベンジリデンソルビトールを添加することなく、実施例と同様にして、微多孔膜を得た。

【0076】上記実施例及び比較例で得られた微多孔膜について、高温での厚み方向での収縮率を測定した。測定は、膜の四方を固定して、膜面積を一定にした状態で、膜を145℃で5分間加熱し、加熱前後の膜の厚みを測定することのより行った。結果を表に示す。なお、収縮率=[(加熱前の膜厚)-(加熱後の膜厚)]/(加熱前の膜厚)×100(%)である。

【0077】

【表1】



表

	収縮率 (%)
実施例	12
比較例	0

BEST AVAILABLE COPY